

ドナー・アクセプター系分子化合物型 帯電防止剤の製造と性能の確認(上)

浜 中 博 義*

はじめに

現代の人間生活で欠かせない材料である種々の合成高分子は、今日まで高分子化学の基礎及び応用研究に携わってきた先人の熱意と努力によってそれぞれに特色のある構造体が開発されとともに、大量生産化の検討が真剣になされた結果生み出されたものである。

そして、次に個々の高分子材料に対して最も適した加工方法を見いだすべく精進を重ねてきた専門技術者達の成果とが相俟って、いろいろな形の製品がつくられ、様々な用途で役立っているが、さらなる新材料の開発とそれを利用しようとする研究は止まることなく続けられている。

合成高分子は、特殊な分野で用いるために構造設計して製造している一部の導電性ポリマーを除いて、大部分の材料が絶縁体であり、その性質が、家庭や産業施設等の最重要なエネルギー源である電気を安全、適正に運用するための防衛機能として役立っていることは言うまでもない。しかし、空気のような気体を含めて近辺にある他の物との間で、接触、剥離、摩擦が繰返しなされると、表面にたやすく静電気を発生させ滞留させてしまうので、周辺雰囲気内にある有機物や無機物よりな

る不潔な塵埃を吸着したり、人体に電撃を与えたり、また可燃性液体を発火させるなどの短所にもなる。

このようなことから、合成高分子材料の価値を更に高めるための一手段として、有効な帯電防止剤を開発する研究が付随して行われてきた。

帯電防止剤の研究は高分子材料への処理がしやすいことと、性能の持続性が期待できることから製品加工時に添加させる内部練込み型帯電防止剤の開発に重点が置かれ、初めに、ポリマーマトリックスの内部より表面の方に多く分布する性質を有する界面活性剤構造の物が種々試験に供せられた。

しかし、イオン伝導機構によって高分子製品表面で帯電防止作用を行わせようと意図していたカチオン型、アニオン型及び両性イオン型界面活性剤ではポリマーマトリックスと相溶しないか、もしくは相溶しても高分子製品の成形の最終段階で熱分解を起こしてしまうために有効な性能発現がなされ難い。また、電気伝導性を有しない非イオン界面活性剤は、イオン型界面活性剤に比べてポリマーマトリックス中に入りやすく、熱安定性も良好な物が多いが、高分子製品表面の電気特性改質を十分に行うまでには至らなかった。

それにより、単一物質で内部練込み型帯電防止剤として実際に使用し得るのは、ごく少数のものに限られていた。

更に、通常使用されている高分子材料のマトリックスは均質ではなく、多くの場合、結晶域と非結晶域とが混ざ

った状態になっているので、低分子の界面活性剤系帯電防止剤は自らの界面活性作用によって内部の非結晶域から高分子製品の表面へ移行し、吸着して、密な分布状態にある間は帯電防止効果をもたらすが、高分子製品の表面も内部と同じように不均質であるために安定な吸着分子層を形成することができず、性能発現の再現性と持続性を確保することが難しかった¹⁾。

また、界面活性剤系帯電防止剤以外では、ポリオキシエチレン鎖をセグメントの一部としている非イオン高分子系内部練込み型帯電防止剤類や側鎖にイオン性基を連結させているものがあり、界面活性剤系帯電防止剤の5～10倍程度の量を付加重合高分子材料中に投入し、製品加工時にポリマーアロイ化して帯電防止性能を長期間持続させることに成功している²⁾。

しかしながら、ガラス転移点の異なる高分子物質同士の混合物であり、マトリックス内が常に均質な融合状態になるとは限らないので、高分子系帯電防止剤の投入量を単に増やすだけでは帯電防止性能がそれに比例して良くなっていくという傾向は見られない。

一方、20世紀後半から今世紀にかけて電子工学が世界的に発展した結果、異なった回路素子を一つの所で結合させて小型化したマイクロ波集積回路や光集積回路が家庭で使用する電気製品から公共施設や多くの産業活動の場などで日々稼働している通信システム装置などに組み入れられるようにな

* Hiroyoshi Hamanaka
㈱ポロン研究所
Tel. 03-3806-3898
Fax. 03-3806-9563

ってきて、それが、普遍的な状態にある現在の環境下では、わずかな量の静電気発生や滞留が集積回路（IC）内蔵機器の誤作動や破壊を引き起こす原因になるという重大な事実が判明してきた。

それにより、帯電防止剤の研究においても更に新しいメカニズムを追求しつつ、一段と優れた帯電防止性能を有する物質を探索し、それを高分子材料に複合させて、IC内蔵機器を取り巻く高分子製品の静電気対策を完全なものにすることが急務になってきた。

筆者は前に、半極性有機ホウ素化合物をドナー〔B〕成分とし、塩基性窒素化合物をアクセプター〔N〕成分とするドナー・アクセプターハイブリッド系内部練込み型帯電防止剤を作製して、ポリオレフィン構造中に熔融混和

させた成形物をつくり、その電気特性改質の実態を観察したが、その結果、この新しい系の内部練込み型帯電防止剤は、オレフィン樹脂に対して前述の高分子系帯電防止剤よりかなり少ない複合量で良好な帯電防止効果を現わし、しかも、界面活性剤系帯電防止剤のような表面移行作用もほとんどなく、長時間帯電防止性能を示し続けるという特徴が見いだされた³⁾。

これは、ドナー・アクセプターハイブリッド系内部練込み型帯電防止剤が単純な混合体のままで高分子製品の成形時にポリマーマトリックス内にあるのではなく、二成分間で適切なクーロン力を働かせている組成物の形態で微粒子分散しており、次いで、製品の成形後に、両成分中の長鎖炭化水素基がポリマーマトリックスの炭化水素セグ

メントと多重的にファンデルワールスを働かせて、固体相の中でその分散状態を安定なものにしていることによると推測した。

今回は、その知見をもとにして一層厳密に構造検討を行い、1:1型のドナー・アクセプター系分子化合物を精緻に作製した後、製造方法、加工方法等でそれぞれ異なる多くの合成高分子製品を対象にした練込み試験を実施し、幅広い使用分野で最も優れた帯電防止効果を現すものを選び出すことを目的として研究したので、報告する。

1. ドナー・アクセプター系分子化合物の製造

従来の内部練込み型帯電防止剤の研究では、高分子製品の化学構造と相溶

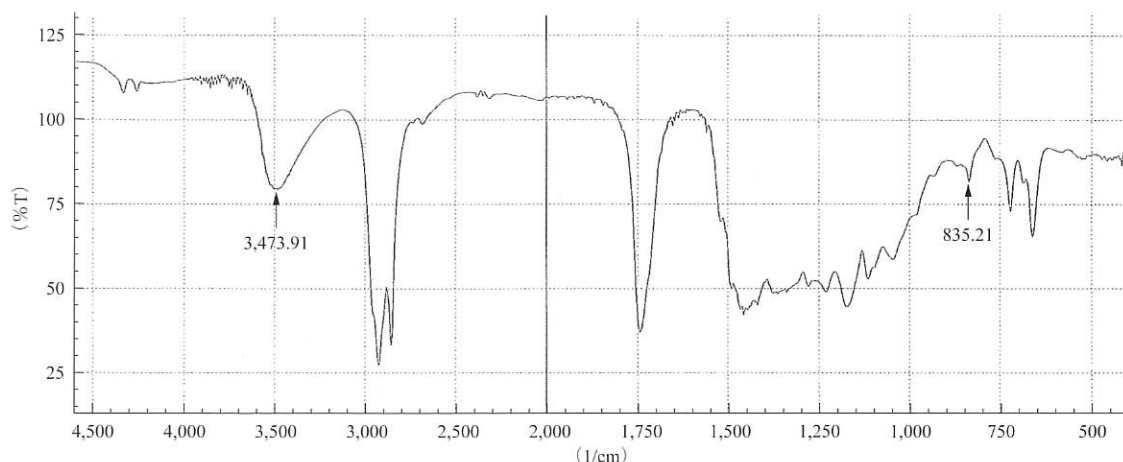


図1 ドナー〔B〕成分のIR吸収スペクトル

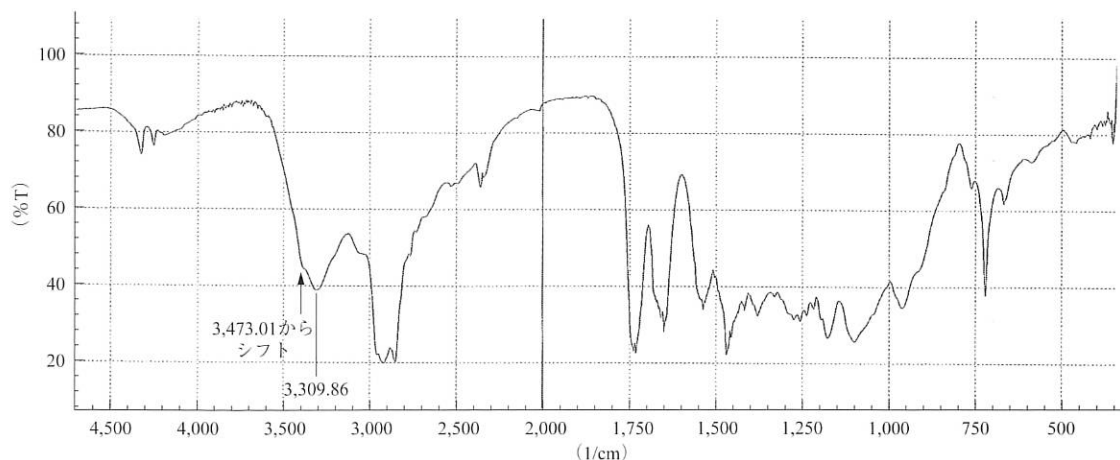


図2 BN-01AMのIR吸収スペクトル

する物質を選び出して試験し、その中で高分子製品の表面の電気特性改質をなし得る原子団を連結させているものを見いだすという方法が、各対象高分子製品について行われていた。

本研究は、対象とする高分子製品自体の化学構造に関係なく、成形時に安定して溶融分散するエネルギーを有するようにまず成分設計し、かつポリマーマトリックス中に有効に分散して、高分子製品に帯電荷が発生すると同時に漏洩する

ような特異なエネルギー状態を、各高分子製品に共通するかたちで構築することを主眼点とし、成分の合成や分子化合物の作製を行った。

1.1 ドナー [B] 成分

筆者らが過去に構造決定した半極性有機ホウ素界面活性剤の合成方法を参考にして、直鎖型長鎖アルキル基と隣接ヒドロキシル基を有するジオールを出発物質とし、ホウ酸エステル化剤と無触媒で反応させて、近接してOH基を1個残存させているホウ酸トリエステルを合成した。

ドナー [B] 成分は熱安定性が良好で、加水分解もしにくい化合物である。

1.2 アクセプター [N] 成分

直鎖型長鎖アルキル基と三級アミンからなる塩基性窒素化合物のうち、末端OH基を有するか、又はアルキル基の中間にアミド基を連結させている構造のものをそれぞれ合成した。

1.3 分子化合物の作製と確認

内部練込み型帯電防止剤の試験試料とする分子化合物の作製は、上記ドナー [B] 成分とアクセプター [N] 成分を1molずつ取り、それぞれを融解させた後、70～100℃で混合して発熱が

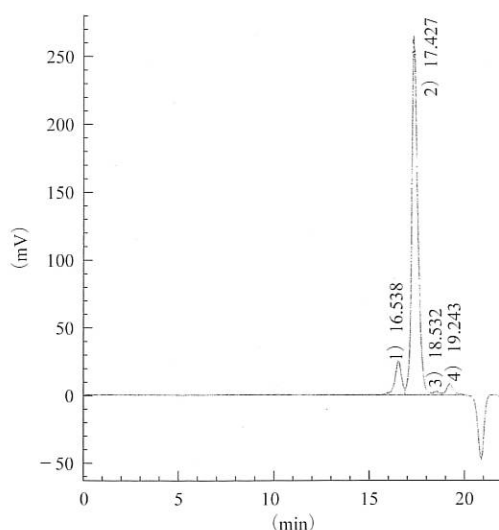


図3 ドナー [B] 成分のGPC

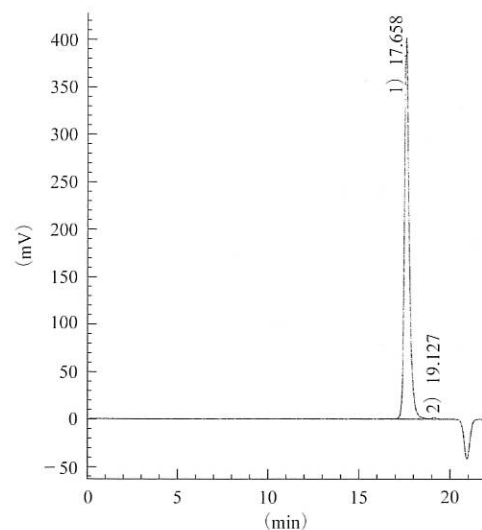


図4 BN-01AMの原料アクセプター [N] 成分のGPC

観測された時点で直ちに冷却し、固化させて静置するという手順で行った。

試料名はアミド連結基の数の差異に基づき、BN-00AM、BN-01AM及びBN-02AMとした。

ここで、分子化合物化の確認はIRスペクトル分析とGPC測定による分子量解析により行った。

図1はドナー [B] 成分のIR吸収スペクトルであり、半極性結合の特性吸収帯である $\delta_{\text{B-O-H}}$ (面外変角震動) が $830 \sim 836\text{cm}^{-1}$ に顕著に見られ、また、 $3,500\text{cm}^{-1}$ 付近に $\gamma_{\text{O-H}}$ (伸縮振動) の吸収帯が通常見られる領域に存在しているが、アクセプター [N] 成分と1:1 (モル比) で加熱条件下に相互接触させた後、固化させた化合物 (代表例としてアミド連結基が1個含まれている試料: BN-01AM) のIRスペクトル図である図2では、 $\delta_{\text{B-O-H}}$ の吸収帯が消失していることと $\gamma_{\text{O-H}}$ の吸収帯は見られるが、アミド基のN-H伸縮振動の吸収帯の $3,310\text{cm}^{-1}$ に近接する領域までシフトしていることが観測される。

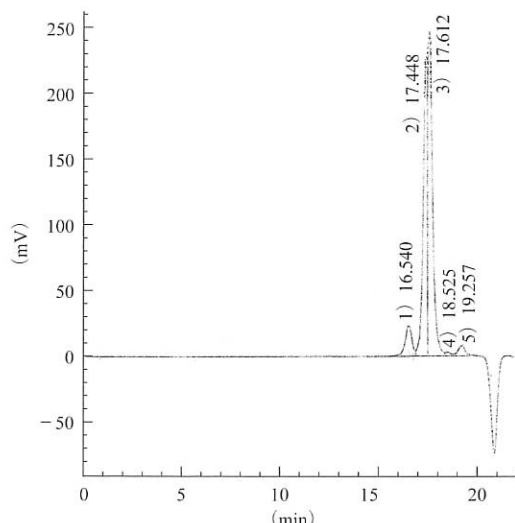


図5 ドナー・アクセプター系分子化合物試験試料 BN-01AMのGPC

一方、出発原料であるドナー [B] 成分と、BN-01AM作製用のアミド連結基を有する長鎖アルキル基と三級アミンとからなる塩基性窒素化合物のアクセプター [N] 成分をTHF溶液としてGPC測定を行い、図3と図4でそれぞれの分子量のリテンションタイムを調べた後、同様に、BN-01AMをTHFに溶かした検体をつくり、GPC測定を行った。その結果を図5に示したが、測定ピークは二つ現われており、各リテンションタイムは出発原料であるド

ナー〔B〕成分及びアクセプター〔N〕成分とそれぞれ同じであるということが認められる。

これらの分析結果の解析から、本研究で作製した帯電防止剤試験試料はドナー〔B〕成分とアクセプター〔N〕とが単に混合されているだけの組成物ではなく、ドナー〔B〕成分の半極性構造形成に関係している近接のOH基の水素原子の活性が増してアクセプター〔N〕成分の三級アミン基の窒素原子との間でクーロン力を働かせ、二つの成分の分子が互いに一対づつ選択的に結びついた状態のものになっており、しかも、それは電荷移動により配位結合を完成させて分子量を大きくしたイオン化合物ではなく、それぞれが非イオン状態を保持した形で結合している分子化合物になっているものと結論づけた。

そして、本研究で作製した試験試料を対象とするいくつかの高分子材料に練込んで帯電防止性能を調べるに際し、既存分類の試験試料と区別するためにドナー・アクセプター系分子化合物型帯電防止剤ということにした。

図6に、それぞれの構造の特徴を示した。

2. 内部練込み型帯電防止剤としての性能試験

本研究で製造した3種類のドナー・アクセプター系分子化合物について、炭化水素基を主鎖にしている合成高分子やオキシアルキレン基の繰返し構造よりなる付加重合高分子、炭化水素基と極性を有する基とが規則的に連結しているセグメントで形成されている重縮合及び重付加高分子等の幅広い材料を対象として、帯電防止性能を比較測定した。

その際に、一部の界面活性剤系帯電防止剤や高分子系帯電防止剤も試験試料として選び、同様に性能試験した。

試験は、対象とした高分子材料の種

類や成形物の形態、目的とする用途等をもとにそれぞれに適する方法を選択した。表面抵抗率の測定は、例えば、三菱化学アナリテック製ハイレスターUP-MCP-HT450型抵抗率計や、米国SIMCO社製ST-4型表面抵抗計を使用して行った。

また、帯電圧減衰特性の観測には、米国ETS社製MODEL406Dやシシド静電気製スタチックオネストメータを用いた。

一方、摩擦帯電荷を測る手段としてシシド静電気製スタチロンDZ-4を使用した。同時に、直接帯電の状態を観察するために、300gの荷重をかけてポリエステル布で供試成形物の表面を連続的に摩擦した後、1cmの距離に置かれた3mm四方の紙片が吸着するかどうかを調べた。

2.1 付加重合系高分子材料についての試験例

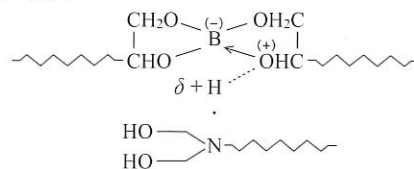
2.1.1 ポリエチレン

LDPEとHDPEの原料ペレットに対して帯電防止剤純分が0.3%含有されるように、試験試料のBN-00AM、BN-01AM及びBN-02AMの10%複合LDPE（MFR10の物）マスターバッチを希釈し、押出機を用いて30 μ mのLDPEフィルムと20 μ mのHDPEフィルムをそれぞれ製造した。

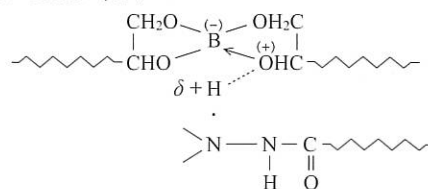
また、ポリエチレンフィルム用として従来から使われている界面活性剤系帯電防止剤のグリセリルモノステアレート（GMS）を0.5%、LDPEとHDPEの2種類のフィルムに含有させた比較検討成形物も製造した。

加えて、これまで帯電防止性を十分に付与することが難しかったHDPE射出成形物について、試験試料の一つで

BN-00AM



BN-01AM (ピオミセルBN-105 相当)



BN-02AM

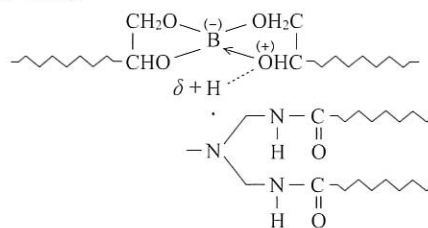


図6 ドナー・アクセプター系分子化合物試験試料の構造の特徴

あるBN-01AMと界面活性剤系帯電防止剤をそれぞれ1.5%含有させた7×10cm²、厚さ3mmの試験板を製造した。LDPEフィルムの押出成形温度は170℃とし、HDPEフィルムの押出成形温度と試験板の射出成形温度は210℃とした。

表1と表2に、各供試成形物の帯電防止性能試験結果を示す。

本研究のドナー・アクセプター系分子化合物型帯電防止剤では、アミド連結基を1個有するBN-01AMが各成形物に対して特に優れた帯電防止性能を付与するということが確認された。

表1では、内部からの移行作用によって表面分布を多くしている界面活性剤系帯電防止剤のGMS成形物よりもBN-00AM成形物の方が表面抵抗率が高いにもかかわらず帯電荷漏洩性が良好であるという結果も観察されているが、これはドナー・アクセプター系分子化合物型帯電防止剤が界面活性剤系帯電防止剤と同様に成形物表面の電気特性改質を行うことに加えて、ポリマーマ

表1 ポリエチレンフィルムの帯電防止性能試験成果

(23℃, 50% RH条件)

試験項目 供試成形物	成形1カ月後		成形1年後		成形2年後		
	表面抵抗率 ($\Omega/\square$)	帯電減衰 半減期(sec)	表面抵抗率 ($\Omega/\square$)	帯電減衰 半減期(sec)	表面抵抗率 ($\Omega/\square$)	帯電減衰 半減期(sec)	紙片吸着特性
帯電防止剤無添加LDPEフィルム	$> 10^{15}$	> 60	$> 10^{15}$	> 60	$> 10^{15}$	> 60	3min以上紙片吸着
BN-00AM 0.3%複合	3.2×10^{12}	1.8	3.4×10^{12}	1.5	3.2×10^{12}	1.5	紙片吸着せず
BN-01AM 0.3%複合	1.6×10^{10}	なし (帯電せず)	1.4×10^{10}	なし (帯電せず)	1.5×10^{10}	なし (帯電せず)	〃
BN-02AM 0.3%複合	7.9×10^{13}	47.0	7.5×10^{13}	40.3	7.5×10^{13}	41.2	1min後に吸着紙片脱離
GMS 0.5%複合の場合	8.0×10^{11}	3.6	2.5×10^{12}	11.7	1.5×10^{13}	52.1	1min後も吸着紙片脱離せず
帯電防止剤無添加HDPEフィルム	$> 10^{15}$	> 60	$> 10^{15}$	> 60	$> 10^{15}$	> 60	3min以上紙片吸着
BN-00AM 0.3%複合	4.6×10^{13}	22.3	5.0×10^{13}	25.0	5.0×10^{13}	23.1	1min後に吸着紙片脱離
BN-01AM 0.3%複合	1.3×10^{12}	3.9	1.3×10^{12}	3.6	1.3×10^{12}	3.6	少量吸着した紙片 5sec以内に脱離
BN-02AM 0.3%複合	1.3×10^{14}	> 60	1.0×10^{14}	> 60	1.0×10^{14}	> 60	2min後に吸着紙片脱離
GMS 0.5%複合の場合	8.3×10^{13}	> 60	8.3×10^{13}	> 60	9.5×10^{13}	> 60	3min以上紙片吸着

表2 HDPE射出成形物(7cm×10cm, 厚さ3mm)の帯電防止性能試験結果

(23℃, 50% RH条件)

試験項目 供試成形物	表面抵抗率 ($\Omega/\square$)	帯電減衰半減期 (sec)	飽和摩擦帯電量 (kV)	紙片吸着特性
帯電防止剤無添加HDPE射出成形物	$> 10^{15}$	> 60	12.3	3min以上紙片吸着
BN-01AM 1.5%複合	2.5×10^{12}	1.1	1.6	少量吸着した紙片5sec以内に脱離
GMS 1.5%複合	3.2×10^{14}	> 60	7.1	3min以上紙片吸着

(注) 供試成形物は製造後1週間、23℃, 50% RH条件の測定環境に静置していたものである。

トリックスの内部でも帯電防止作用をなし得るメカニズムを働かせているということをうかがわせている。

また表2では、HDPE射出物の結晶性が高いためにGMSが界面活性力によって表面分布を多くする状態をつくり得ず、それにより十分に帯電防止性能を付与することができないのに対して、本研究の試験試料のBN-01AMでは同じように表面の分布が少なく、大部分がポリマーマトリックスの内部に存在する状態でありながら効率よく成形物に帯電防止性能を付与するというドナー・アクセプター系分子化合物型帯電防止剤の特徴が一層明確に見られている。

2.1.2 ポリプロピレン

試験試料のBN-00AM, BN-01AM及びBN-02AMを10%複合させたホモPPマスターバッチをそれぞれ作製した後、PPの原料ペレットで希釈し、押出機を使用して40 μ mのフィルムと

200 μ mのシートを製造した。PPフィルムは210℃で成形し、PPシートは225℃で成形した。

PPフィルム用比較検討成形物としては、ポリエチレンフィルムの帯電防止性能試験で用いた界面活性剤系帯電防止剤のGMS 0.5%含有物を選び、PPシート用比較検討成形物としては、オキシアルキレン基を有する界面活性剤系帯電防止剤のポリオキシエチレンアルキルアミン(POEN)とポリエチレンオキシドポリアルキルエステル系高分子系帯電防止剤(PEOPE)の各含有物も選んだ。表3に、各供試成形物の帯電防止性能試験結果を示す。

結晶性の高いホモPPでは、これまで低分子物質の界面活性剤系帯電防止剤を少量含有させても十分な帯電防止性能を持たせることが難しいとされていたが、表3の長期間にわたる試験結果から、フィルム、シートともに本研究のBN-01AMはポリエチレンと同様に原料ペレットに少量組み入れられて

安定分散存在しているだけで十分に有効な電気特性改質をなし得ることが分かり、高分子系帯電防止剤を相当量使用してポリマーブレンドを行い、ポリマーマトリックス全体を半導体域にするという従来技術とは異なる新たな静電気対策方法として期待できる。

また表3では、同じくポリマーマトリックス中に少量で安定分散しているBN-00AMとBN-02AMのPP複合成形物でも、BN-01AM複合成形物より表面抵抗率が高いが、他の低分子物質からなる界面活性剤系帯電防止剤含有供試検討成形物より帯電減衰性が優れていることが前述の表1のポリエチレンフィルムの帯電防止性能試験結果と同様に観測された。

この試験結果を更に追求するために、本研究のドナー・アクセプター系分子化合物型帯電防止剤複合供試成形物のうちのBN-01AMの0.5%複合PPフィルムを試験対象として、成形後の異なる静置期間において表面抵抗率を

表3 ポリプロピレンフィルム及びシートの帯電防止性能試験成果

(23℃, 50% RH条件)

試験項目 供試成形物	成形24時間後		成形 3カ月後	成形1年後	成形2年後		
	表面抵抗率 ($\Omega/\square$)	帯電減衰 半減期 (sec)	表面抵抗率 ($\Omega/\square$)	表面抵抗率 ($\Omega/\square$)	表面抵抗率 ($\Omega/\square$)	帯電減衰 半減期 (sec)	紙片吸着特性
帯電防止剤無添加 PP フィルム	$> 10^{15}$	> 60	$> 10^{15}$	$> 10^{15}$	$> 10^{15}$	> 60	3min 以上紙片吸着
BN-00AM 0.5% 複合	4.2×10^{12}	1.8	3.0×10^{12}	3.0×10^{12}	3.0×10^{12}	1.7	1min 後に吸着紙片脱離
BN-01AM 0.5% 複合	1.6×10^{11}	なし (帯電せず)	6.5×10^{10}	6.4×10^{10}	6.4×10^{10}	なし (帯電せず)	紙片吸着せず
BN-02AM 0.5% 複合	1.3×10^{13}	9.8	1.6×10^{13}	1.5×10^{13}	1.5×10^{13}	9.1	2min 後に吸着紙片脱離
GMS 0.5% 複合の場合	8.7×10^{12}	22.1	6.8×10^{12}	7.0×10^{12}	6.9×10^{12}	22.6	3min 以上紙片吸着
帯電防止剤無添加 PP シート	$> 10^{15}$	> 60	$> 10^{15}$	$> 10^{15}$	$> 10^{15}$	> 60	3min 以上紙片吸着
BN-00AM 1.5% 複合	1.2×10^{11}	6.9	1.5×10^{11}	1.5×10^{11}	1.4×10^{11}	6.8	少量吸着した紙 5sec 以内に脱離
BN-01AM 1.5% 複合	1.6×10^9	なし (帯電せず)	1.3×10^9	1.6×10^9	1.5×10^9	なし (帯電せず)	紙片吸着せず
BN-02AM 1.5% 複合	6.3×10^{13}	49.3	6.4×10^{13}	6.1×10^{13}	6.2×10^{13}	37.0	2min 後に吸着紙片脱離
GMS 3.0% 複合	5.8×10^{13}	> 60	6.8×10^{13}	7.1×10^{13}	7.0×10^{13}	> 60	3min 以上紙片吸着
POEN 3.0% 複合	7.9×10^{12}	22.0	7.0×10^{12}	6.8×10^{12}	6.4×10^{12}	19.9	2min 後に吸着紙片脱離
PEOPE 10.0% 複合	3.6×10^{13}	> 60	3.5×10^{13}	3.4×10^{13}	3.4×10^{13}	> 60	3min 以上紙片吸着
PEOPE 15.0% 複合	6.5×10^{10}	なし (帯電せず)	6.7×10^{10}	6.4×10^{10}	6.5×10^{10}	なし (帯電せず)	紙片吸着せず

注) BN-01AM 1.5% 複合 PP シートは、23℃, 30% RH 条件での表面抵抗率の測定でも $1.0 \times 10^{10} \Omega/\square$ を示しており、無帯電性を呈している。

表4 BM-01AM 0.5% 複合 PPフィルムの強制帯電荷減衰特性測定結果

(23℃, 50% RH条件)

試験項目 供試成形物	強制帯電荷減衰特性 測定時の表面抵抗率	+5kV → 0kV までの 減衰時間 (sec)	-5kV → 0kV までの 減衰時間 (sec)
成形1時間後の BM-01AM 0.5% 複合 PP フィルム	5.0×10^{14}	1.9	1.5
成形24時間後の BM-01AM 0.5% 複合 PP フィルム	1.6×10^{11}	1.7	1.5
成形3カ月後の BM-01AM 0.5% 複合 PP フィルム	6.5×10^{10}	1.7	1.5

測定する一方で、プラス電荷とマイナス電荷を各5kVずつそれぞれ印加して off にした後、0kV まで完全に減衰するまでの時間を計測した。

結果を表4に示したが、表面抵抗率が絶縁体域の $10^{14} \Omega/\square$ である成形1hr 後の供試成形物でもプラス帯電荷とマイナス帯電荷の両方を首尾良く2sec 以内に消滅させるという、固有でかつ有益な帯電防止性能を発現する実態を見ることができた。

なお、従来の方法では、ポリプロピレン材料をそのまま成形する製品に対しても十分に帯電防止性能を付与させることが難しかったが、更に難しいのが、発泡体の帯電防止性能付与である。製品の内部で気/固界面が多数存在している PP 発泡成形物では、界面吸着

力の強い界面活性剤系帯電防止剤は表面移行性が弱まり、最表面の分布量がより少ないものになるために効果を発現できず、高分子系帯電防止剤も絶縁性気泡が共存しているポリマーマトリックスを半導体域に保持するためにさらなる複合量の増加が必須となり、発泡の阻害や気泡の均質性低下への影響のないポリマーブレンド技術の完成に至っていなかった。

しかし、本研究のドナー・アクセプター系分子化合物型帯電防止剤では、BN-01AM を通常のポリプロピレン成形物製造の際の複合量と同じように、1～2% 使用するだけで、PP の8～10 倍発泡成形物 (写真1) を全体的に改質した有益な帯電防止性能付与製品にするという実態が確認できた。表5に、

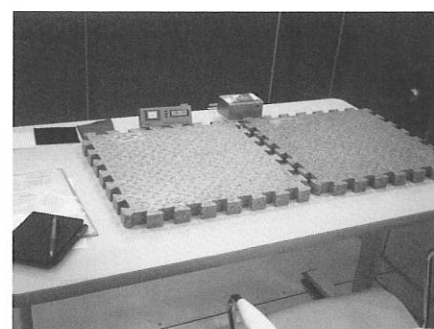


写真1 BN-01AMが均一に練り込まれているPP発泡成形物

その試験結果を示す。

2.1.3 シクロオレフィンポリマー

PE, PP 等の非環状炭化水素鎖からなる高分子材料と異なり、脂環型炭化水素基の繰返し構造物であるシクロオ

表5 150~155℃で製造したPP8~10倍発泡成形物の帯電防止性能試験結果

(23℃, 50% RH条件)

試験項目 供試成形物			表面抵抗率			連続摩擦後の 紙片吸着特性 (距離 1cm)
			測定1回目 ($\Omega/\square$)	測定2回目 ($\Omega/\square$)	測定3回目 ($\Omega/\square$)	
BN-01AM 1% 複合 PP 発泡成形物	第一面(表)	部位①	3.2×10^{10}	2.5×10^{10}	3.2×10^{10}	第一面, 第二面 紙片吸着せず
		部位②	1.3×10^{10}	1.6×10^{10}	1.6×10^{10}	
		部位③	2.0×10^{10}	2.0×10^{10}	2.0×10^{10}	
	第二面(裏)	部位①	1.0×10^{11}	1.0×10^{11}	1.0×10^{11}	
		部位②	5.0×10^{10}	6.3×10^{10}	3.2×10^{10}	
		部位③	5.0×10^{10}	6.3×10^{10}	1.0×10^{11}	
BN-01AM 2% 複合 PP 発泡成形物	第一面(表)	部位①	1.6×10^{10}	1.3×10^{10}	2.5×10^{10}	第一面, 第二面 紙片吸着せず
		部位②	2.5×10^{10}	1.6×10^{10}	1.6×10^{10}	
		部位③	7.9×10^9	6.3×10^9	7.9×10^9	
	第二面(裏)	部位①	6.3×10^9	7.9×10^9	5.0×10^9	
		部位②	1.3×10^{10}	1.3×10^{10}	1.3×10^{10}	
		部位③	1.3×10^{10}	1.6×10^{10}	1.3×10^{10}	

注) BN-01AMを複合していないPP8~10倍発泡成形物の表面抵抗率は $> 10^{15} \Omega/\square$ であり, 表面摩擦によって紙片を吸着した状態を1min以上継続する。

表6 COP射出成形物(7cm×10cm, 厚さ3mm)の帯電防止性能試験結果

(23℃, 50% RH条件)

試験項目 供試成形物	表面抵抗率 ($\Omega/\square$)	帯電減衰 半減期(sec)	紙片吸着特性
帯電防止剤無添加・COP射出成形物	$> 10^{15}$	> 60	1min以上紙片吸着
BN-01AM 2.0% 複合・〃	4.0×10^{12}	1.24	紙片吸着せず
GMS3.0% 複合・〃	8.9×10^{12}	23.6	1min以上紙片吸着

レフィンポリマー(COP)は帯電防止剤との相溶性が良く, 界面活性剤系帯電防止剤では帯電防止効果発現の原動力となる表面移行性が弱い状態になるので, 表面の分布量を高めるために含有割合を多くして表面抵抗率を低下させたCOP製品の製造が検討されているが, 摩擦帯電を完全になくすまでの電荷漏洩性を示す成形物は得られていない。

本研究では, ドナー・アクセプター系分子化合物型帯電防止剤のCOPマトリックス内の挙動を調べるために, BN-01AMの2%複合COP射出成形物を製造し, 比較検討成形物として選んだ界面活性剤系帯電防止剤GMSの3%含有COP射出成形物とともに帯電防止性能を測定した。射出成形温度は280℃である。表6に, 試験結果を示す。

両供試成形物ともに表面抵抗率は $10^{12} \Omega/\square$ の絶縁体域にあり, それに

よりGMS含有COP成形物では目視によって摩擦帯電現象が明確に認められるのに対して, BN-01AM複合COP成形物では同様に表面摩擦を繰返しても帯電現象は観測されなかった。

COPについても, BN-01AMの連続的な帯電荷漏洩機能が有効に作用していることが認められる。

2.1.4 ポリ塩化ビニル

合成高分子業界で古くから製造が行われ, 種々の用途で大量に消費されているポリ塩化ビニル(PVC)は, 塩化ビニルモノマーを重合させたままの状態では結晶性が高いので, 硬くてもろく, かつ紫外線によって劣化する。

そのため, PVC製品は一部を除いて可塑剤や安定剤を加えた軟質PVC成形物として各種成分の割合を調整しつつ製造されている。

軟質PVCは, その中に更に金属や導電性カーボン等の無機物フィラーを

投入したり, 特別に導電性を有する可塑剤を使用する措置を講じることで, 半導体化させた組成物製品をつくり, IC機器周辺での静電気対策を行っているが, 別途, そのまま練込むだけでPVC製品を半導体域まで改質させる帯電防止剤の研究も続けられている。

しかしながら, 多量添加を必要とする高分子系帯電防止剤では, 固体のポリマー相と液体の可塑剤相との二つが混在するマトリックスの中で, 均質に相溶状態を取り得ず, 一方, 界面活性剤系帯電防止剤では, 表面に移行すべき分子が可塑剤相にミセル溶解して安定な集合体となってしまうので, 表面での分布量が少なくなることなどが原因で, 添加量を増やしても帯電防止性能が期待通りに強化できなかった。

本研究では, ドナー・アクセプター系分子化合物型帯電防止剤の軟質PVCへの帯電防止性能付与効果を調べるために, PVC原料100部, ジオクチルフタレート40部, ステアリン酸カルシウム0.5部及びステアリン酸亜鉛0.5部からなる混合物中に試験試料のBN-00AM, BN-01AMならびにBN-02AMを各1部添加し, 165℃で押出成形して, 200 μ mの透明シートを製造した。また, 同じ組成の軟質PVCシ

ート成形用混合物中に界面活性剤系帯電防止剤のGMSならびにPOENを各2部添加し、165℃で押出成形して200 μm の比較検討用透明シートを2種類製造した。

表7に、それぞれの供試成形物の帯電防止性能試験結果を示す。

BN-01AMを1部複合させた軟質PVC透明シートだけが半導体域の製品となり、摩擦帯電を生じさせない良好な電気特性改質実態を現している。

本研究では更に、軟質PVC透明シート製造用原料混合物に対して10部酸化チタン粉末を投入して、分散状態としたペーストレジンへのドナー・アクセプター系分子化合物型帯電防止剤の複合化実験を行った。

これは、クリーンルーム壁などの高度な静電気対策への適用化を目指すも

のである。今までのところ、界面活性剤系帯電防止剤の添加では、効果の目安の最低目標である表面抵抗率 $10^{10} \Omega/\square$ まで達せず、特別に設計して製造した体積固有抵抗値 $10^8 \Omega \cdot \text{cm}$ の導電性可塑剤を60部程度混入させたペーストレジンがその数値を満たすことで使われているが、帯電防止剤の範疇で更に低い表面抵抗率をもたらすものを要求する声は高い。

表8に、165～170℃で布地にBN-00AMとBN-01AMの5部添加ペーストレジン組成物をそれぞれ貼付け加工した供試成形物と、紙地にBN-01AMの2部添加ペーストレジン組成物を貼付け加工した供試成形物の性能試験結果を既製の導電性可塑剤使用物についての測定データと比較して示す。

BN-01AMを複合している酸化チタ

ン配合軟質PVC貼付け加工物は布地、紙地ともに電気特性の改質が極めて良好になされており、しかもその帯電防止性能が長期間変化しないという安定性も確認できている。

更に、この試験ではBN-00AMとBN-01AMの複合物が、現在使用されている導電性可塑剤配合成形物で課題であった表面の粘着性をほとんど示さない加工物を導くことも特色として観測している。

2.1.5 ポリフッ化ビニリデン

フッ素を含むオレフィンを重合して得られる合成高分子材料として、最初に開発されたポリテトラフルオロエチレンは熱安定性が良好で電気絶縁性が高く、また化学薬品に対する耐久性に優れて、摩擦係数が非常に小さいとい

表7 軟質PVC透明シート（厚さ200 μm ）の帯電防止性能試験結果

(23℃、50% RH条件)

供試成形物	静置期間	成形1ヵ月後		成形1年後		成形2年後		紙片吸着特性
		表面抵抗率 ($\Omega/\square$)	帯電減衰 半減期(sec)	表面抵抗率 ($\Omega/\square$)	帯電減衰 半減期(sec)	表面抵抗率 ($\Omega/\square$)	帯電減衰 半減期(sec)	
帯電防止剤無添加軟質PVC透明シート		$> 10^{15}$	> 60	$> 10^{15}$	> 60	$> 10^{15}$	> 60	3min 以上紙片付着 少量吸着した紙片 5sec 以内に脱離
BN-00AM 1部複合	〃	2.8×10^{12}	3.1	4.0×10^{12}	4.1	5.1×10^{12}	4.6	紙片吸着せず
BN-01AM 1部複合	〃	7.9×10^9	なし (帯電せず)	1.0×10^9	なし (帯電せず)	1.6×10^9	なし (帯電せず)	紙片吸着せず
BN-02AM 1部複合	〃	8.3×10^{12}	37.0	6.3×10^{12}	32.3	6.3×10^{12}	31.9	1min 後に吸着紙片脱離
GMS 2部複合	〃	4.1×10^{12}	4.7	1.3×10^{13}	13.1	2.7×10^{13}	12.5	1min 後も吸着紙片脱離 せず
POEN 2部複合	〃	2.4×10^{12}	2.9	6.0×10^{12}	6.0	8.3×10^{12}	8.7	1min 後に吸着紙片脱離

表8 酸化チタン配合軟質PVC貼り付け加工物の帯電防止性能試験結果

(23℃、50% RH条件)

供試成形物	静置期間	成形1ヵ月後		成形1年後		成形2年後		紙片吸着特性
		表面抵抗率 ($\Omega/\square$)	帯電減衰 半減期(sec)	表面抵抗率 ($\Omega/\square$)	帯電減衰 半減期(sec)	表面抵抗率 ($\Omega/\square$)	帯電減衰 半減期(sec)	
帯電防止剤無添加 酸化チタン配合軟質PVC 布地貼り付物		$> 10^{13}$	> 60	$> 10^{13}$	> 60	$> 10^{13}$	> 60	1min 以上紙片吸着
BN-00AM 5部複合 酸化チタン配合軟質PVC 布地貼り付物		1.6×10^{11}	0.71	1.3×10^{11}	0.70	1.3×10^{11}	0.70	紙片吸着せず
BN-01AM 5部複合 酸化チタン配合軟質PVC 布地貼り付物		6.0×10^8	なし (帯電せず)	6.0×10^8	なし (帯電せず)	5.6×10^8	なし (帯電せず)	〃
導電性可塑剤60部複合 酸化チタン配合軟質PVC 布地貼り付物		5.0×10^{10}	なし (帯電せず)	5.5×10^{10}	なし (帯電せず)	6.0×10^{10}	なし (帯電せず)	〃
BN-01AM 2部複合 酸化チタン配合軟質PVC 紙地貼り付物		7.9×10^9	なし (帯電せず)	6.3×10^9	なし (帯電せず)	6.3×10^9	なし (帯電せず)	〃

表9 PVDF 射出成形物 (7cm×10cm, 厚さ3mm) の帯電防止性能試験結果
(23℃, 50% RH条件)

供試成形物	試験項目	表面抵抗率 ($\Omega/\square$)	帯電減衰 半減期(sec)	紙片吸着特性
帯電防止剤無添加PVDF射出成形物		$> 10^{15}$	> 60	1min 以上 紙片吸着
BN-01AM 1.0%複合	〃	1.3×10^{11}	1.05	紙片吸着せず
BN-01AM 2.0%複合	〃	5.0×10^{10}	0.61	〃

表10 POM 射出成形物 (7cm×10cm, 厚さ3mm) の帯電防止性能試験結果
(23℃, 50% RH条件)

供試成形物	試験項目	表面抵抗率 ($\Omega/\square$)	帯電減衰 半減期(sec)	紙片吸着特性
帯電防止剤無添加POM射出成形物		$> 10^{15}$	> 60	1min 以上 紙片吸着
BN-01AM 2.0%複合	〃	7.0×10^{12}	2.02	紙片吸着せず
GMS 2.0%複合	〃	7.9×10^{14}	> 60	1min 以上紙片吸着

う特徴があることから、Vパッキン、Oリング、ガスケット等の部品やパイプ、スリーブ、シートなどに加工されて大いに役立っているが、熱可塑性がないために成形性は良くない。

そこで、フッ素樹脂の特徴を保持した状態で成形性を向上させる手段として、メチレン基を共存させたセグメントよりなるポリマー材料やフッ素基の一部を塩素基で置き換えた材料を製造し、それぞれの物性を利用してより簡単に成形する材料も出てきている。

ここで、フッ素樹脂も他のポリオレフィンと同様に帯電現象を引き起こすので、当然、製品において静電気対策をする必要はあるが、他の化学物質と親和しにくい性質のために内部練込み型帯電防止剤をポリマーマトリックスの内部に適切に相溶させたり、また表面塗布型帯電防止剤を表面に首尾良く吸着させたりすることができず、従来の方法ではフッ素樹脂に対して有効、確実に帯電防止性能を付与するまでには至っていない。

本研究では、ドナー・アクセプター系分子化合物型帯電防止剤の中で、これまでに試験したポリオレフィン類への帯電防止性能付与効果が最も優れていたBN-01AMを使用し、まずメチレン基と二フッ化メチレン基との組合せからなるポリフッ化ビニリデン(PVDF)

に対する内部練込み試験を行い、その適応性の可否を検討した。

表9に、265℃で射出成形した供試成形物の帯電防止性能試験の結果を示す。

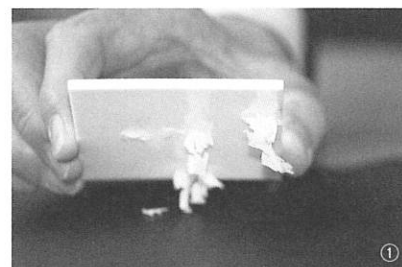
BN-01AMを練込んだPVDF成形物は1.0%複合物、2.0%複合物ともにPVDFのマトリックス全体が良く改質されており、帯電防止性能が十分に具備できていることが認められる。

ここで、別途PVDFより帯電性の強いポリ四フッ化エチレン(PTFE)の射出成形物を摩擦して帯電させ、紙片吸着することを観察した後、その上に、BN-01AMを2.0%複合させて摩擦帯電性をなくした表9のPVDF成形物を重ね、PTFE側を再度摩擦しても紙片吸着しないという様子を写真2で示した。

PVDF側に複合されているBN-01AMの作用で、PTFE側で発生する帯電荷も連続的に引き付けつつ漏洩していく。

2.1.6 ポリアセタール

オキシメチレン基の繰返し構造よりなるポリアセタール(POM)は強度、弾性率、耐衝撃性の優れた合成高分子材料であり、特に摺動特性が良いこと



①は摩擦帯電により、紙片を吸着しているPTFE成形物であり
②はBN-01AMを複合させた結果、帯電防止性能が付与できたPVDF成形物である
③はPTFE成形物の上にBN-01AM複合PVDF成形物を重ねた物であるがPTFE側を強く摩擦しても、紙片が吸着しなくなる

写真2 フッ素樹脂成形物に対する紙片吸着試験

から、軸受け部品や台車枠等の用途で役立っている。

しかし、水溶性のモノマーを重合して、エーテル酸素を規則的に多量に含有させている構造でも親水性ポリマーではなく、他の絶縁体高分子と同じように摩擦などによって静電気を発生、滞留させるが、これまでPOM材料と相溶して、有効、確実に帯電防止性能を付与させる物質がなかった。

本研究では、供試高分子材料成形物の表面抵抗率が絶縁体の領域にある状態でも、優れた電荷漏洩性を発揮する試験試料のBN-01AMと、従来の界面活性剤系帯電防止剤のうちで比較的良くPOMと相溶するGMSをそれぞれ2.0%、POM材料に添加し、270℃で射出成形を行った。表10に、供試成形物の帯電防止性能試験結果を示す。

ここで試験したドナー・アクセプター系分子化合物型帯電防止剤のBN-01AM複合射出成形物についても、表面抵抗率が絶縁体域である状態で良好な電荷漏洩性を呈するということが観察された。

2.2 重縮合系高分子材料についての試験例

2.2.1 ポリエステル

ポリエステルはジカルボン酸成分とジオール成分を反応させて製造する高分子材料であるが、その中では、ポリエチレンテレフタレート (PET) が早くから生産され、耐熱性、強度に優れていることから、繊維やフィルム、容器等の製造に広く使用されている。

PETは帯電防止性能が付与されれば、一層有益な製品を生むことができるのであるが、現在のところ、界面活性剤系帯電防止剤の投入量を増やしても表面移行性が向上せず、表面抵抗率もそれほど低くならない。一方、高分

子系帯電防止剤を多量に混合させると、PET材料自体の物理的性質を大きく損ねてしまうために不適であり、内部練込み型帯電防止剤で良好なものなかったゆえに表面塗布型帯電防止剤を吸着させて、半導体域まで表面抵抗率を低下させることが行われていた。

そこで今回の研究では、PETに対してBN-01AMを少量複合化させることで、新規な内部練込み型帯電防止剤として開発したドナー・アクセプター系分子化合物が正しく電気特性改質作用を働かせることができるかどうかを確認するための試験を行った。

その際に、構造と性能の関係についても調べるために、BN-00AM複合PET射出成形物も試験した。射出成形温度は260℃である。表11に、試験結果を示す。

BN-01AMについては、特に複合化量に応じて有効、適切にPETのポリマーマトリックス中で電荷漏洩拠点を構築し、増加させるという実態をうかが

うことができた。このことから、BN-01AMは繊維向けも含めて内部練込み型帯電防止剤としての期待がもてる。

2.2.2 ポリアミド

ポリアミドはジカルボン酸成分とジアミン成分との重縮合や ω -アミノカルボン酸の重縮合反応によって製造するか、又は環状ラクタムの開環重合反応によって製造する高分子材料であり、引張り強度や破裂強度などが優れており、更に低温から高温まで強靱さがあり、繊維やフィルム、食品包装材などに使われている。

吸水性は多少見られるが絶縁体であり、静電気の発生、滞留は常に起こる。そのため当然、用途によっては帯電防止剤を用いる必要があるが、ポリアミドの構造的特徴としてポリマーマトリックスの内部でアミド基同士の水素結合が多重的になされており⁴⁾、異質物質である帯電防止剤分子がその中に相溶して、有効な分散状態とすることが

できにくい。一方、電気伝導性を示すモノマーを製造時に添加して共重合体とする永久帯電防止剤の考え方を実験した研究例はある⁵⁾。

ここに、本研究のドナー・アクセプター系分子化合物がポリアミドと良く相溶し、帯電防止性能付与を首尾良く行い得るかどうかを探索するために、PA66、PA12及びPA6の3種類のポリアミド材料に、各々BN-01AMを複合させた供試射出成形物を作製して、帯電防止性能試験を行った。

射出成形温度は、PA66が280℃、PA12が250℃、PA6が250℃である。表12に試験結果を

表11 PET射出成形物 (7cm×10cm, 厚さ3mm) の帯電防止性能試験結果
(23℃, 50% RH条件)

供試成形物	試験項目	表面抵抗率 ($\Omega/\square$)	帯電減衰半減期 (sec)	紙片吸着特性
帯電防止剤無添加 PET 射出成形物		$> 10^{15}$	> 60	2min 以上 紙片吸着
BN-01AM 0.5% 複合	〃	4.5×10^{12}	4.02	少量吸着した紙片 5sec 以内に脱離
BN-01AM 1.0% 複合	〃	2.5×10^{11}	1.1	紙片吸着せず
BN-01AM 2.0% 複合	〃	3.2×10^{10}	0.55	〃
BN-01AM 3.0% 複合	〃	9.7×10^9	なし (帯電せず)	〃
BN-00AM 2.0% 複合	〃	5.5×10^{13}	47.50	1min 後に吸着紙片脱離
BN-00AM 4.0% 複合	〃	2.5×10^{12}	4.70	少量吸着した紙片 5sec 以内に脱離

表12 ポリアミド射出成形物 (7cm×10cm, 厚さ3mm) の帯電防止性能試験結果
(23℃, 50% RH条件)

供試成形物	試験項目	表面抵抗率 ($\Omega/\square$)	帯電減衰半減期 (sec)	紙片吸着特性
帯電防止剤無添加・PA66 射出成形物		$> 10^{15}$	> 60	1min 以上 紙片吸着
BN-01AM 1.0% 複合・	〃	1.3×10^{12}	1.02	紙片吸着せず
帯電防止剤無添加・PA12 射出成形物		$> 10^{15}$	> 60	1min 以上 紙片吸着
BN-01AM 1.0% 複合・	〃	8.6×10^{13}	2.03	紙片吸着せず
BN-01AM 2.0% 複合・	〃	4.1×10^{12}	1.78	紙片吸着せず
帯電防止剤無添加・PA6 射出成形物		$> 10^{15}$	> 60	1min 以上 紙片吸着
BN-01AM 1.0% 複合・	〃	2.5×10^{14}	2.86	紙片吸着せず

表13 ポリウレタン射出成形物（直径10cm，厚さ2.6cm）の帯電防止性能試験結果

(23℃，50% RH条件)

試験項目 供試成形物	成形1カ月後		成形2年後		
	表面抵抗率 ($\Omega/\square$)	飽和摩擦帯 電量(kV)	表面抵抗率 ($\Omega/\square$)	飽和摩擦帯 電量(kV)	紙片吸着特性
帯電防止剤無添加・ポリウレタン射出成形物	8.9×10^{13}	6.8	8.1×10^{13}	6.6	1min以上紙片吸着
BN-01AM 2.0%複合・	7.9×10^8	0	7.9×10^8	0	紙片吸着せず
GMS5.0%複合・	1.3×10^{13}	4.7	3.2×10^{13}	5.8	1min以上吸着紙片脱離
POEN5.0%複合・	9.1×10^{12}	4.1	8.8×10^{12}	4.0	〃



写真3 常時床面と接触、摩擦しているカスターロール（BN-01AMで無帯電化に成功）

示す。

ドナー・アクセプター系分子化合物型帯電防止剤のBN-01AMは、3種類のポリアミド製品のポリマーマトリックスの中で、ともに効果的な電荷漏洩拠点を構築するように分散しており、表面抵抗率が絶縁体域にあっても問題なく静電気発生と滞留の防止に寄与するという固有の特徴が顕著に出ている。

2.3 重付加系高分子材料についての試験例

2.3.1 ポリウレタン

ポリウレタンはジイソシアネートと多価アルコールを反応させて、ウレタン結合を有する重合体とした高分子材料であり、抗張力や耐摩耗性、耐油性があり、繊維、靴などの生活用品から自動車部品や断熱材、防音材等の様々な用途で使われている。

これらの中では、例えば、射出成形によってつくられる硬いカスターロール（写真3）が常時連続して床面と接するために摩擦帯電を引き起し、それが人への電撃や周囲のIC機器の誤

作動の原因にもなってくるので、帯電防止性能を付与する必要があった。

しかし、ポリウレタンは他の汎用性高分子材料より親水性があり、また、それ自体の表面抵抗率も絶縁体としてはそれほど高くないので、従来の帯電防止剤では添加量を多くしても、それに応じて電気特性を大きく変化させることができず、静電気対策は不十分であった。

そこで、本研究において重合方法や種類、骨格構造の異なる種々の高分子材料に対して、これまで有効に帯電防止性能を付与させることを確認した試験試料のBN-01AMを界面活性剤系帯電防止剤のGMS及びPOENと対比させて、ポリウレタン材料と複合した供試射出成形物を作製し、帯電防止性能の比較試験を行った。射出成形温度は210℃である。表13に、試験結果を示す。

BN-01AMは少量の複合量でポリウレタン材料の電氣的性質を半導体域まで改質し、更に、長期にわたって成形品の無帯電性を維持させている。

参 考 文 献

- 1) 後藤伸也，細川泰徳，CMCテクニカルライブラリー 294－帯電防止材料の応用と評価，9（2003）。
- 2) 相根弘，CMCテクニカルライブラリー 294－帯電防止材料の応用と評価，40（2003）。
- 3) 浜中博義，プラスチックエージ，57（1），82（2011）。
- 4) 日本物理学会編，高分子物理，92（朝倉書店，1963）。
- 5) M.Ionescu, *Revue Roumaine de Chimie*, 34（1），129（1989）。

ドナー・アクセプター系分子化合物型 帯電防止剤の製造と性能の確認(下)

浜 中 博 義*

3. 界面化学から調べた 特性の比較

筆者は、本研究で3種類のドナー・アクセプター系分子化合物を製造した後、それらをいくつかの異なる合成高分子材料に複合させた成形物を作製して帯電防止性能試験を行い、それぞれに優劣を判定してきたが、それにより既存の内部練込み型帯電防止剤を含めた直接的な比較試験結果が得られたことで、構造と性能の関係がより顕著に認識できるようになった。

ここでは、帯電防止性能の発現作用を有効に行わせる因子を判断するために基礎的な界面化学実験を実施して、各試験試料の特性を比較観察した。

3.1 溶媒に対する溶解性試験

本研究で製造したドナー・アクセプター系分子化合物試験試料のBN-00AM、BN-01AM及びBN-02AMを水、エチルアルコール、メチル=エチルケトン、トルエンならびに酢酸エチルの中にそれぞれ1%溶液とする量を投入し、70～80℃で加熱混合を行い溶解させた。しかる後、20℃に冷却して10hr静置させ、各試験試料の溶解性を比較観察した。

写真4に、各溶媒に対する20℃での溶解状態を示した。

水に対する溶解性は3種類の試験試料ともに低く、沈澱を生じさせた状態であるが、振盪した時にBN-01AMの溶液だけが泡立ちが激しくなり、極少量溶解している分子化合物が界面活性能を呈するという特色を確認した。

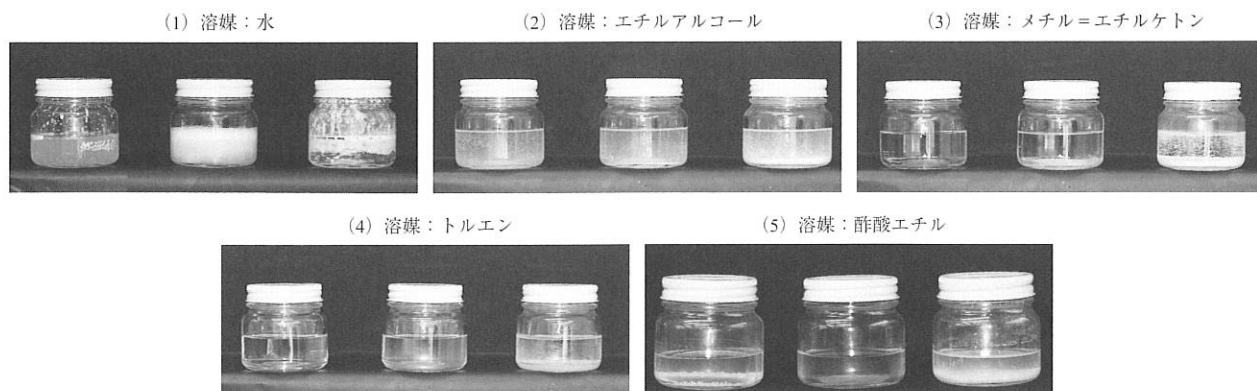
一方、有機溶媒に対する溶解性は、

BN-00AMとBN-02AMは全般的に低かったが、BN-01AMは炭化水素系溶媒のトルエンやエステル系溶媒の酢酸エチルに親和する力を有するという差異が見られた。

3.2 気/水界面に生成させた不溶性単分子膜の安定性の知見

筆者は以前に各種アルコール類に対するホウ酸エステル化の反応様式と合成物の構造の関係を探索した過程で、2:1型のホウ酸トリエステル（完全エステル）が SP^2 混成軌道から SP^3 混成軌道へ転換するエネルギーを内在させた半極性構造になっていることを調べた。その時に合成した油溶性有機ホウ素界面活性剤について、今回のドナー・アクセプター系分子化合物型帯電防止剤の研究で比較試料に選んだ界面活性剤系帯電防止剤のGMSや、ホウ酸基を残存させている部分エステルと

* Hiroyoshi Hamanaka
（株）ボロン研究所
Tel. 03-3806-3898
Fax. 03-3806-9563



試験試料は、左からBN-00AM、BN-01AM及びBN-02AMの順

写真4 溶媒に対する溶解性試験

ともに芳香族溶液から水面に展開させて不溶性単分子膜をつくり、吊り板型表面圧力計を用いて表面圧-面積曲線

(π -A curve) を測定した⁶⁾。

ここに、その結果を図7として示したが、ホウ素を中心原子とする半極性

構造からなる界面活性剤の単分子吸着膜は原料系に相当するGMSや、反応中間体相当物として選んだGMSの酸性ホウ酸エステルより分子占有面積が大きいにもかかわらず、はるかに安定なものになっていることが確認された。

次いで、半極性構造からなる有機ホウ素界面活性剤の同族列の π -A curveを測定し、疎水基構造と単分子吸着膜の安定性の関係も調べたが^{7), 8)}、図8～11において分かるように、結晶性の良い特定の飽和直鎖炭化水素基を付属させているものだけが崩壊圧を観測できないほど高い吸着安定性を呈しており、かつ分子占有面積の違いに関係なく一鎖疎水基型、二鎖疎水基型とも

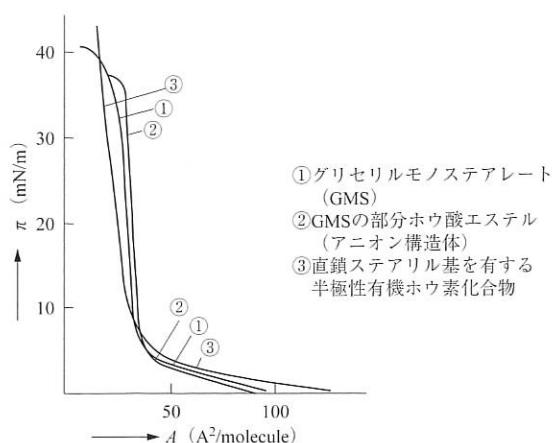


図7 不溶性単分子吸着膜の表面圧-面積曲線 (B-O結合の有無と結合状態の差異による比較)

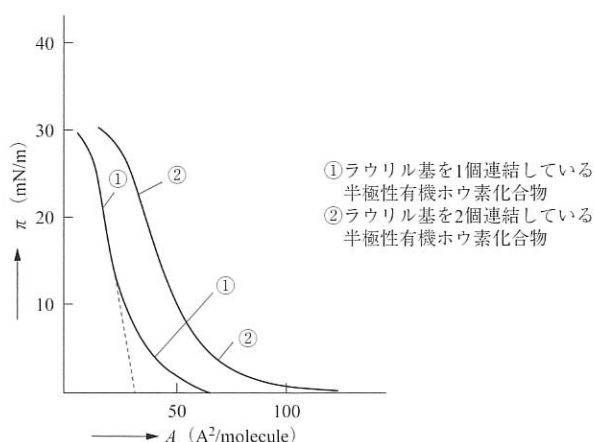


図8 不溶性単分子吸着膜の表面圧-面積曲線 (直鎖炭化水素基の連結数の差異による比較)

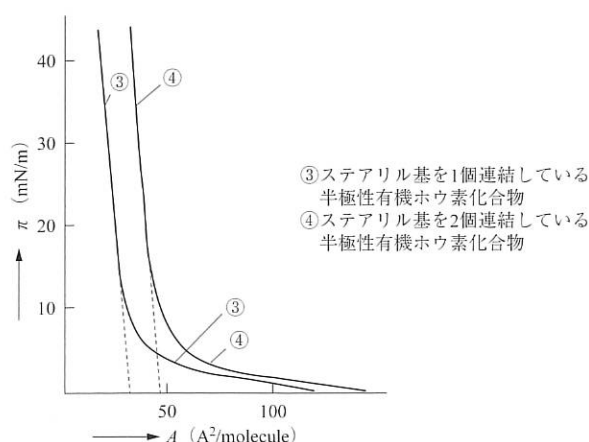


図9 不溶性単分子吸着膜の表面圧-面積曲線 (直鎖炭化水素基の連結数の差異による比較)

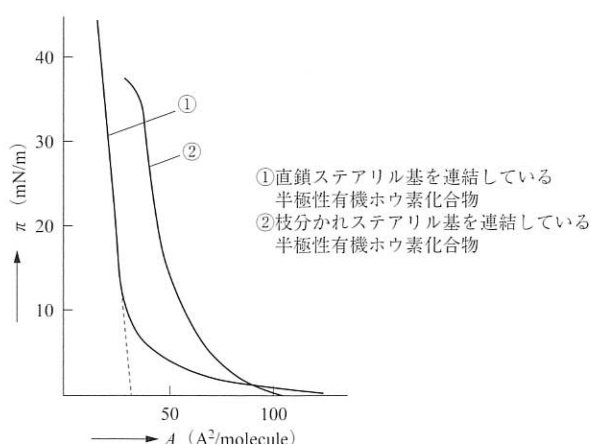


図10 不溶性単分子吸着膜の表面圧-面積曲線 (飽和炭化水素基の構造の差異による比較)

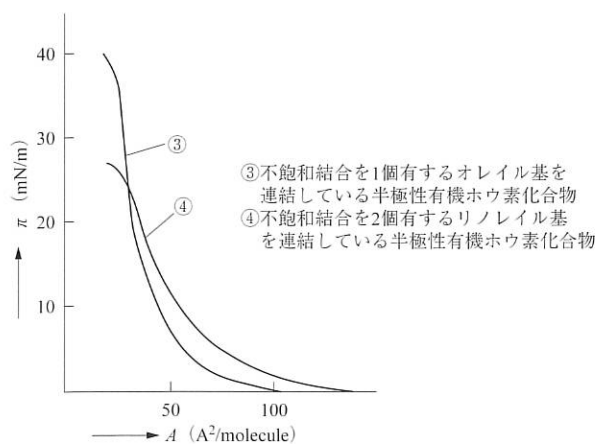


図11 不溶性単分子吸着膜の表面圧-面積曲線 (不飽和炭化水素基の構造の差異による比較)

に強い固体膜を形成しているという実態を認識することができた。

本研究のドナー・アクセプター系分子化合物型帯電防止剤の一方の構成体であるドナー〔B〕成分は、これらの基礎検討の知見を考慮しながら構造設計し、製造したものである。

3.3 油/水界面における界面張力低下能の観察

ドナー〔B〕成分、BN-00AM、BN-01AM及びBN-02AMのアクセプター〔N〕成分とその最終製造物であるドナー・アクセプター系分子化合物の一つのBN-01AMをそれぞれ65℃に加熱したn-ドデカンに 10^{-3} molずつ溶解させた溶液を作製し、65℃に調整した水の上に注入して油/水界面を形成させた。

しかる後、デュヌイの表面張力計を用いて、各々の界面張力を測定した。

また、標準試験として65℃に調整したn-ドデカンと水との間の界面張力を同じく測定した。

結果を表14に示したが、標準試験物のn-ドデカンと水との間の界面張力が40.3mN/mであるのに対して、本研究のドナー〔B〕成分、アクセプター〔N〕成分、最終製造物のドナー・アクセプター分子化合物ともに直鎖炭化水素からなるn-ドデカンに溶解させた状態での水との間の界面張力が0mN/mになっており、構成成分の有する界面活性が帯電防止剤として製造したドナー・アクセプター系分子化合物においても発揮されるという特性が観察された。

3.4 固/液界面における吸着被膜の安定性の観察

ドナー〔B〕成分とBN-00AM、BN-01AM及びBN-02AMのアクセプター〔N〕成分をそれぞれ65℃に加熱したn-ドデカンに1%ずつ溶解させた溶液を作製した後、下部に3個と上部に1個の鋼球を配置させたJIS-K2220号曾

田式四球耐荷重能/潤滑試験機の中に注入して、750rpmの回転摩擦を連続して与え、それぞれのn-ドデカン溶液の耐荷重能を比較測定した。また、標準試験として65℃に調整したn-ドデカンそれ自体の耐荷重能も測定した。

結果を表15に示したが、鋼鉄面に接触させた時のn-ドデカンの耐荷重能を向上させる力は、構成成分ではアクセプター〔N〕成分の方がドナー〔B〕成分より大きく、更に、その中では各種合成高分子材料に対する帯電防止性能の付与が最も優れていたBN-01AMの構成成分であるアミド基を1個連結させている三級アミンが特に良好であるということが判明した。

4. 考 察

筆者は今回、B-O結合からなる特定の半極性有機ホウ素化合物とそれぞれ

にN置換基の構造に特徴がある三級アミン化合物を溶融接触させて、相互に選択的な分子間力を働かせる1:1型のドナー・アクセプター系分子化合物を作製した後、それらがセグメントの構造が異なるいくつかの合成高分子材料にも相溶して、等しく帯電防止性能を付与する内部練込み型帯電防止剤になり得るかどうかを調べるために広範囲にわたって試験した。

その結果、図6の構造分類で示した飽和直鎖炭化水素基の中間にアミド連結基を有するN置換基が1個ある試験試料のBN-01AMが、目的にかなう優れた性能発現力をもつ分子化合物であるということを基礎試験と応用試験の両方から確認した。

一方で、同じくドナー・アクセプター系分子化合物として作製したBN-00AMやBN-02AMについても複数の高分子材料に複合させた成形物で、基礎試験として測定した表面抵抗率の数

表14 n-ドデカン / 水系の界面張力低下能の測定結果 (65℃)

供 試 試 験 体	界面張力 (mN/m)
n-ドデカン/水系 (標準試験物)	40.3
ドナー〔B〕成分を 10^{-3} モル溶解させたn-ドデカン溶液/水系	0
BN-00AMの	
アクセプター〔N〕成分を 10^{-3} モル	0
BN-01AMの	
アクセプター〔N〕成分を 10^{-3} モル	0
BN-02AMの	
アクセプター〔N〕成分を 10^{-3} モル	0
BN-01AMを 10^{-3} モル溶解させたn-ドデカン溶液/水系	0

表15 鋼鉄表面に吸着させたn-ドデカン溶液の耐荷重能測定結果 (65℃)

供 試 試 験 体	耐荷重能 (MPa)
n-ドデカン (標準試験物)	0.049
ドナー〔B〕成分を1%溶解させたn-ドデカン溶液	0.049
BN-00AMの	
アクセプター〔N〕成分を	0.098
BN-01AMの	
アクセプター〔N〕成分を	0.147
BN-02AMの	
アクセプター〔N〕成分を	0.098

値が既存の界面活性剤系帯電防止剤や高分子系帯電防止剤複合物の数値と同等か、もしくはそれより高いにもかかわらず、帯電荷の減衰性が良好であるという傾向を観察できた。

これらの結果から、筆者は本研究のドナー・アクセプター系分子化合物型帯電防止剤の効果発現機構は、高分子製品の表面でプラス帯電もしくはマイ

ナス帯電が発生した時に、その雰囲気中で図12のようにドナー〔B〕成分の半極性構造を形成している近接OH基の水素原子が活性を増してアクセプター〔N〕成分の塩基性窒素原子との間のクーロン力を強めることで、電荷移動遷移によるイオン対構造体に変化し、帯電荷を一方の側のイオン構造体が電氣的に中和、消滅させると同時に、

もう一方の側のイオン構造体がホール拡散作用あるいは電子拡散作用を行わせることであり、そのために帯電荷の漏洩が良好なものになるのであろうと推定した。

ここで、本研究の非イオン成分同士はの結合体からなるドナー・アクセプター系分子化合物型帯電防止剤のI-V特性を測定した結果(図13)を、既存のカチオン型帯電防止剤と半極性有機ホウ素化合物との混合物のI-V特性を測定した結果(図14)と対比させると明らかに差異が見られ、本研究の分子化合物の呈する電荷漏洩性が単純なイオン伝導とは違う特異なものであるということが首肯できる。

筆者は更に、可塑剤や安定剤等の種々の物質が共存している「2.1.4」のポリ塩化ビニルにドナー・アクセプター系分子化合物型帯電防止剤のBN-01AMを複合させて成形したPVC透明シートに対して、高質量イオンの測定が可能なTOF-SIMS分析を行い、パルス化された一次イオンを照射して表面から出てくる二次イオンの質量を測定した⁹⁾。

質量分析によって調べた二次イオンスペクトル種をすべて表16に示したが、H⁺を引き入れた状態の質量よりなる

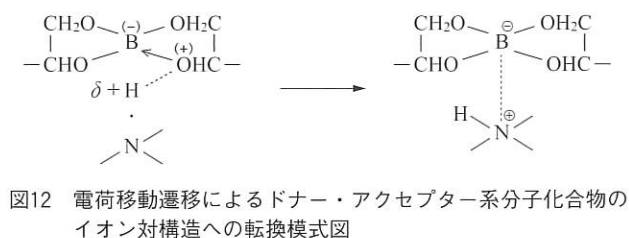


図12 電荷移動遷移によるドナー・アクセプター系分子化合物のイオン対構造への転換模式図

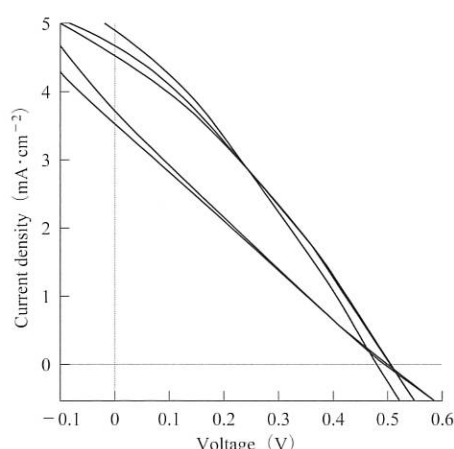


図13 ドナー・アクセプター系分子化合物のI-V特性

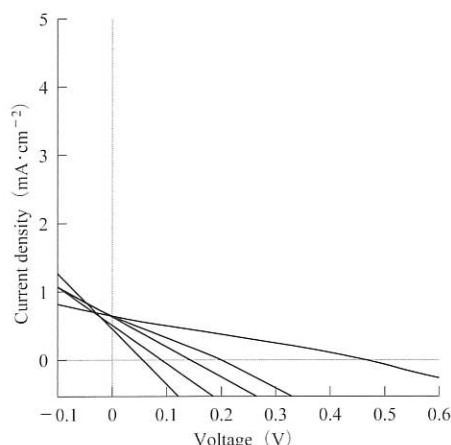


図14 カチオン界面活性剤と半極性有機ホウ素化合物との混合物のI-V特性

表16 BN-01AMを複合させた軟質PVCシートのTOF-SIMS分析による二次イオンスペクトル種の確認

成 分	正二次イオン	負二次イオン
塩素 (PVC など)		³⁵ Cl ⁻
鎖状炭化水素 (脂肪鎖 など)	⁴³ C ₃ H ₇ ⁺ , ⁵⁷ C ₄ H ₉ ⁺ , ⁷¹ C ₅ H ₁₁ ⁺ , ⁷⁵ C ₆ H ₁₃ ⁺ など	
芳香族炭化水素	⁷⁷ C ₆ H ₅ ⁺ , ⁹¹ C ₇ H ₇ ⁺	
金属元素	²³ Na ⁺ , ⁶⁴ Zn ⁺ , ¹⁵⁵ BaOH ⁺	
リン酸化合物		⁶³ PO ₂ ⁻ , ⁷⁹ PO ₃ ⁻
H ⁺ を引き入れたアクセプター〔N〕成分由来イオン	⁹⁸ C ₅ H ₁₀ N ₂ ⁺ , ³⁶⁹ C ₂₃ H ₄₉ N ₂ O ⁺	
H ⁺ が引き抜かれたドナー〔B〕成分由来イオン		⁷²³ C ₄₂ H ₈₀ O ₈ B ⁻
脂肪酸 (エステル)	²⁶⁷ C ₁₈ H ₃₇ O ⁺ , ²⁸⁵ C ₁₈ H ₃₇ O ₂ ⁺	²⁵⁵ C ₁₆ H ₃₁ O ₂ ⁻ , ²⁸¹ C ₁₈ H ₃₃ O ₂ ⁻ , ²⁶⁵ C ₁₈ H ₃₃ O ⁻ , ²⁸³ C ₁₈ H ₃₅ O ₂ ⁻ など
ジ(トリ)ステアリン酸グリセリド	⁶⁰⁷ C ₃₉ H ₇₅ O ₄ ⁺ , ⁸⁸⁰ C ₅₇ H ₁₀₉ O ₆ ⁺	⁸⁸⁰ C ₅₇ H ₁₀₉ O ₆ ⁺
ポリジメチルシロキサン (PDMS)	⁷³ Si(CH ₃) ₃ ⁺ , ¹⁴⁷ SiO(CH ₃) ₅ ⁺ , ²²¹ Si ₃ O ₂ (CH ₃) ₇ ⁺ など	¹⁶³ Si ₂ O ₂ (CH ₃) ₅ ⁻ , ²²³ Si ₃ O ₃ (CH ₃) ₇ ⁻
フタル酸ジオクチル (可塑剤)	¹⁰⁵ C ₇ H ₅ O ⁺ , ¹⁴⁹ C ₈ H ₅ O ₃ ⁺ , ³⁹¹ C ₂₄ H ₃₉ O ₄ ⁺	¹²¹ C ₇ H ₅ O ₂ ⁻ , ³⁹¹ C ₂₄ H ₃₉ O ₄ ⁻

アクセプター〔N〕成分由来のプラスイオン物質と、 H^+ を引き抜かれた状態の質量よりなるドナー〔B〕成分由来のマイナスイオン物質がともに検出でき、本研究のドナー・アクセプター系分子化合物が電荷移動遷移する状態を確かめることができた。

なお、このドナー・アクセプター系分子化合物型帯電防止剤は、定常状態では非イオン物質同士が選択的にクーロン力を働かせて結合しているだけのものであり、それにより従来のイオン型帯電防止剤と比較した場合、より多くの高分子材料と相溶し、かつ、熱安定性も良好なので、高温で成形しなければならない製品の製造の際にも帯電防止性能を付与できるという利点がある。図15は、本研究の帯電防止性能付与試験で最も優れた結果を示したBN-01AMのTGを N_2 ガス雰囲気と空気雰囲気中で測定したものであるが、両方の曲線にほとんど差がないという特徴が見られ、成形の際に酸化劣化を受けにくい帯電防止剤であると判断される。

以上のように、筆者は有機ホウ素化合物の中から帯電防止剤として利用できるものを探索するにあたり、B-O結合からなる環状ホウ酸エステルの特異なエネルギー状態にある種類を選び、その構造変位性に着目して研究を進め

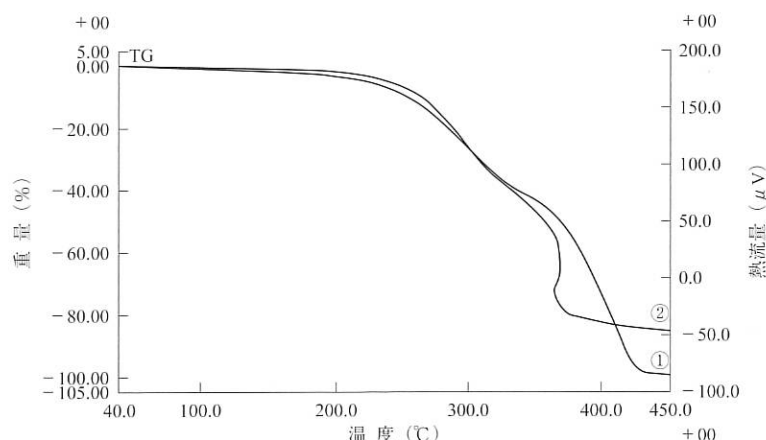


図15 ドナー・アクセプター系分子化合物型帯電防止剤試験試料BN-01AMのTG測定結果 (① N_2 ガス雰囲気中, ②空気雰囲気中)

てきたが、他に、カップリング反応のための機能物質として知られるC-B結合を有するボロン酸エステルについても、環状構造のものが水に対する安定性が高いことが確認されている¹⁰⁾。

また、共有結合によって組み入れられているN原子とB原子とが同一分子内で電荷移動遷移を起こし得るエネルギーをもつようなボロン酸エステルも合成されている¹¹⁾。

それらのボロン酸エステル類を、例えば合成高分子材料に複合させた場合、ポリマーマトリックスの電気的性質や機械的性質がどうなるかということなどを推測すると、今後も応用化学の研究を進めていく責任と意欲が増し

てくる。

本研究を行うにあたり、I-V特性の測定に御協力いただいた伊都研究所の伊東謙吾氏に深く感謝申し上げます。

参考文献

- 6) 浜中博義, 油化学, **22**, 426 (1973).
- 7) 浜中博義, 油化学, **23**, 367 (1974).
- 8) 浜中博義, 油化学, **24**, 542 (1975).
- 9) 現代質量分析学, 431 (化学同人, 2013).
- 10) Y. Yamamoto, M. Takizawa, X. Q. Yu, N. Miyaura, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **47** (5), 928 (2008).
- 11) D. M. Knapp, E. P. Gillis, M. D. Burke, *J. Am. Chem. Soc.*, **131** (20), 6961 (2009).